

AB

(a)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Docket # 4321  
Inv.: S. Yoshimura et al.

(11)Publication number : 11-339794

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/50

H01M 4/06

H01M 6/16

(21)Application number : 10-148965

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 29.05.1998

(72)Inventor : TANAHASHI TAKAYUKI  
INUI TAKESHI  
OGAWA SATOSHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the rise of the internal pressure and keep a high battery capacity even in the storage of a battery progressed in discharge or in the long-time use with low-rate discharge by using manganese dioxide having a specified ratio of boron mixed thereto and baked at a specified temperature as the manganese dioxide mainly contained in a positive electrode constituting a battery together with a negative electrode lithium or its alloy and a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: Manganese dioxide mainly constituting a positive electrode material is obtained by baking a mixture with 0.1-1.0 wt.% of boron at 350-450° C. Instead of boron, aluminum may be added. The trivalent manganese is reacted with the nonaqueous electrolyte and partially dissolved as divalent manganese, and the lithium oxide film formed, when reduced in a negative electrode, arrests the movement of lithium ion and raises the impedance of the battery. Since the ion of the added boron or aluminum is solvated more preferentially than manganese ion, elution of manganese is suppressed, so that no compound of the added element is generated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

USPS EXPRESS MAIL

EV 059 670 725 US

MARCH 01 2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339794

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/50  
4/06  
6/16H 0 1 M 4/50  
4/06  
6/16L  
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-148965

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月29日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 棚橋 陸幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 乾 武史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小川 聡

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

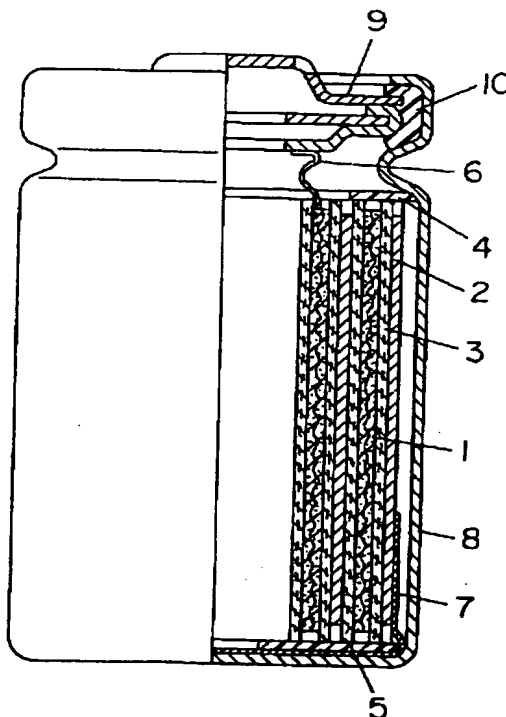
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム、またはリチウム合金を負極活物質とし、二酸化マンガンを正極活物質とする非水電解液電池において、放電容量の大半を放電した電池を長期間放置し、再度使用しようとした場合や、メモリバックアップ用電源として数 $\mu$ A程度の低電流にて長期間にわたって使用した場合に生ずる内部抵抗の上昇を抑制し、良好な電池性能を得ることが出来る非水電解液電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 二酸化マンガんにホウ素、あるいはアルミニウムを混合させ、それを350～450℃で焼成させたものを正極の主活物質とすることを特徴とするものであり、正極活物質中に含有されるホウ素、あるいはアルミニウムの比率は、0.1重量%～1.0重量%であることが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムあるいはリチウム合金を含む負極と、二酸化マンガンを主体とする正極と、非水電解液とから構成される非水電解液電池であって、二酸化マンガんにホウ素を0.1重量%以上1.0重量%以下の比率にて混合し、350～450℃で焼成した正極を用いることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 リチウムあるいはリチウム合金を含む負極と、二酸化マンガンを主体とする正極と、非水電解液とから構成される非水電解液電池であって、二酸化マンガんにホウ素を0.1重量%以上1.0重量%以下の比率にて混合し、350～450℃で焼成した正極を用いることを特徴とする非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化マンガンを正極活物質とする非水電解液電池であって、詳しくは、電池容量の一部を放電後、長期間放置した場合の保存特性について改良を施した非水電解液電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質にリチウム、あるいはその合金を用い、電解液に有機電解液を用いた有機電解液電池は、リチウムが-3V程度の卑な電位を持つことから、アルカリマンガ電池等の電池に比べて高い放電電圧を誇る。特に、正極活物質に二酸化マンガンをを用いた有機電解液電池は、3V系の電池として広く一般に知られており、その使用用途も電子機器のメモリのバックアップ用電源からカメラの動作電源まで多岐の分野にわたっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この二酸化マンガンを正極活物質に用いた有機電解液電池では、放電末期に電池の内部抵抗を招くという問題点を有しており、以下に挙げる放電条件の下においては、顕著な内部抵抗の上昇を招くことがある。まず第1に、放電反応が十分進行した、特に容量の70%以上を放電を行い、長期間保存した場合、第2に、数μA程度の電流しか流れない低率放電を行った場合である。この内部抵抗の上昇は、負極、正極をセパレータを介して巻回したスパイラル構造を有する有機電解液電池において、顕著に認められる。

【0004】この原因としては、以下の反応メカニズムに起因するところが大いと考えられる。

【0005】二酸化マンガ有機電解液電池は負極から溶出した電解液中のリチウムイオンが二酸化マンガ中に侵入していくことで、放電が進行していく。このとき正極側における反応は以下の反応式で表される。

## 【0006】

## 【化1】



【0007】この式からわかるように、正極活物質中の4価のマンガンは3価に還元されていく。したがって、放電が進むにつれて、正極では4価のマンガンは減少し、3価のマンガンは逆に増大していくことになる。

【0008】一般に、3価の酸化状態を主体とするマンガ酸化物では、酸などの共存下で不均化反応を起こして溶解することが知られている。ここで、マンガンの不均化反応は次式で表される。

## 【0009】

## 【化2】



【0010】この不均化反応は、酸性溶液中において生じるものであり、非水電解液中においては、不明な部分が多く、反応過程については明らかにされていない。しかし、不均化反応により生じた2価のマンガが電解液中に溶出し、負極のリチウム上に不均一で且つ厚い表面被膜の成長を促すことで、内部抵抗の増大を招くと考えられる。

【0011】この結果、例えば放電容量の大半を放電した電池を数年間放置し、再び機器に使用しようとした場合や、メモリバックアップ用電源として数μA程度の低電流にて長期間にわたって使用した場合には、電池容量が残存しているにも関わらず必要とする放電電圧が得られず、電池寿命の低下を招いてしまうこととなる。

【0012】本発明の目的とするところは、上記の問題点を解決するものであり、放電反応が進行した電池、特に初期の放電容量の70%以上を放電した電池を保存した時や、数μA程度の微少電流しか流れない低率放電を長期間継続するような使用条件下においても、内部抵抗上昇が少なく、高い電気容量が維持できる非水電解液有機電解液電池を提供する。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の非水電解液電池は、リチウム、あるいはリチウム合金またはリチウムを負極活物質とした負極、二酸化マンガンを主体とする正極活物質を用いた正極、非水電解液からなり、二酸化マンガんにホウ素、あるいはアルミニウムを0.1重量%以上1.0重量%以下の比率にて混合し、これを350～450℃の温度条件にて焼成した正極活物質を用いることを特徴とする。

【0014】この構成によれば、放電容量の70%以上が放電された放電末期に近い状態まで部分放電がなされた電池を長期間保存した場合や、微少電流により長期間使用された場合にも、電池の内部抵抗の上昇を抑制するものである。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0016】請求項1に記載の発明は、リチウムあるいは

はリチウム合金を負極活物質とする負極と、二酸化マンガンを正極活物質とする正極と、非水電解液とから構成される非水電解液電池であって、二酸化マンガンをホウ素を0.1重量%以上1.0重量%以下の比率にて混合し、これを350～450℃で焼成することで正極活物質としたことを特徴とするものであり、請求項2に記載の発明は、上記ホウ素に変えてアルミニウムを二酸化マンガんに添加したものである。

【0017】上述したように、放電に伴って正極活物質中に生じる3価の酸化状態を主体とするマンガ酸化物は、酸などの共存下で不均化反応を起こして溶解することが知られているが、非水電解液中での反応過程は明らかにされていない。そこで、本発明者らは、このマンガンの溶解現象が非水電解液中においても生じるかどうかについて鋭意検討した。検討の結果、非水電解液二次電池の場合も同様に、正極活物質中にあるマンガと非水電解液が反応し、マンガンの一部が溶解することを確認した。

【0018】溶解したマンガンは、不均化反応の反応式中において2価のマンガニオンとして電解液中に溶解していくと考えられ、プラス電荷を有したこのマンガニオンは、卑な電位である負極活物質側へと移動し、負極活物質であるリチウム上でマンガが還元され、負極リチウムの酸化物が生成していく。この負極活物質上の酸化被膜は、非水電解液一次電池の電荷移動体であるリチウムイオンの移動を阻害する。さらに生成した酸化被膜は絶縁体に近く、電池のインピーダンスが上昇する。

【0019】放電反応が十分に進行した状態にある電池を長期間保存する場合や、数 $\mu$ A程度の電流にて長期間にわたって放電反応が進行する場合の放電条件は、いずれも電池も使用開始から長期間を経て放電容量が減少したこととなる。したがって、上記放電条件では、長期にわたる使用にともない、不均一化反応およびこれに伴う負極上での酸化被膜の生成が進行し、これが内部抵抗上昇の原因となっているのではないかと考えられる。

【0020】この考えに基づくならば、放電反応が十分進行した電池（特に70%以上）を長期間保存した場合や、数 $\mu$ A程度の電流しか流れない低率放電が十分進行した場合の内部抵抗上昇を低減させるには、正極中からマンガニオンを溶出させないことが必要不可欠になってくる。

【0021】ここで、イオンが非水電解液中を移動する際、電解液中にあらかじめ溶解させてある支持電解質のアニオン種と溶媒和して正負極間を移動すると考えられているが、本発明であるアルミニウム、あるいはホウ素が正極活物質中に存在することによって、正極活物質から不均化反応により溶出しようとするマンガニオンよりも添加したイオン種が優先的に溶媒和して、マンガニオンが非水電解液中に溶解することが難しい。この結果非水電解液中を移動できなくなり、負極活物質上のリ

チウム酸化被膜の生成を抑えようとするものである。

【0022】本発明者らは、このような考えに基づいて改善を実施したものであり、次のような知見を得た。

【0023】負極活物質上での表面分析の結果、負極活物質上のマンガ析出を起点としたリチウム酸化被膜の生成はみられず、さらに、本発明による添加元素の化合物も生成することはない、電池のインピーダンスの増加は認められなかった。

【0024】なお、これらの化合物を溶解させる有機溶媒及び支持電解質は電池に用いられる溶媒である。またホウ素、あるいはアルミニウムを1.0重量%以上添加した場合、非水電解液の伝導性が低下し、電池特性が低下するため本発明ではこれらの値を添加量の上限值とした。

【0025】また、逆にホウ素、あるいはアルミニウムを0.1重量%以下添加した場合は発明の効果が得られなかった。

【0026】

【実施例】以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。実施例においては円筒形の電池を構成して評価を行った。

【0027】（実施例1）図1に本実施例および比較例に用いた円筒形電池の縦断面図を示す。この電池は、負極にリチウムを用い、正極に二酸化マンガを主活物質として用いた円筒形有機電解液電池である。実施例1では、二酸化マンガ中に $B_2O_3$ を0.5重量%混合させ、それを約400℃で8時間焼成させ、それを正極主活物質とした。

【0028】二酸化マンガを主とする活物質混合物を集電金属芯材に充填した帯状の正極板1と、リチウム金属からなる帯状の負極板2と、これら正負極電極間に介在されたセパレータ3とを渦巻き状に捲回して電極群が構成されている。この電極群は負極端子を兼ねる金属製電池ケース8内に配置されている。電池ケース8の上部開口部には、パッキング10を介して安全弁を備えた組立封口板9が装着されている。組立封口板9の頂部は正極端子として働く。正極板の芯材に接続された正極リード板6は、組立封口板9に連結されている。また、電極群の上部には上部絶縁板4が配置されている。

【0029】電極群はリード板7をほぼ直角に折り曲げて下部絶縁板5を電極群の底部に沿わせ、電池ケース8内に挿入される。次にリード板7は、電極群中央の中空部および絶縁板5の透孔を通して挿入した溶接電極を用いて電池ケース8の内底面に溶接される。

【0030】上記のようにして電極群を電池ケース内に組み入れた後、電池ケースの上部に段部を設け、プロピレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンとの混合溶媒にトリフルホホン酸リチウムを0.5mol/lの割合で溶解させた有機電解液を注入し、電池ケースの開口部にパッキング10および組立封口板9を装着して密閉型電

池が完成する。こうして外径17mm、高さ35mm、電池容量1300mAhの円筒形二酸化マンガリチウム一次電池を得た。チウム一次電池を得た。

【0031】（実施例2）実施例1における $B_2O_3$ に換えて、二酸化マンガリチウム中に $AlF_3$ を0.5重量%混合させ、それを約400℃で8時間焼成させ、それを正極主活物質とした。他の構成は実施例1と同様にして、円筒形リチウム一次電池を得た。

【0032】（比較例）実施例1における $B_2O_3$ を添加せずに、二酸化マンガリチウムのみを約400℃で8時間焼成さ

せ、それを正極主活物質とした。他の構成は実施例1と同様にして、円筒形リチウム一次電池を得た。

【0033】このようにして得られた実施例1、2および比較例について、それぞれ放電容量の80%相当分（約1040mAh）放電し、それらを60℃下で約2ヶ月（60日）保存した後の内部抵抗を（表1）に示す。内部抵抗は、それぞれの電池100個についての平均である。

【0034】

【表1】

	比較例	実施例1	実施例2
電池作成後の内部抵抗(Ω)	0.35	0.34	0.35
60日保存後の内部抵抗(Ω)	3.54	0.52	0.63

【0035】次に実施例1、2および比較例について、それぞれ約20℃下の常温で300kΩの定抵抗放電を行った。2年経過後の内部抵抗を（表2）に示す。内部抵抗は、それぞれの電池100個についての平均であ

る。

【0036】

【表2】

	比較例電池	実施例1	実施例2
電池作成後の内部抵抗(Ω)	0.36	0.35	0.36
2年保存後の内部抵抗(Ω)	7.25	0.48	0.55

【0037】（表1）、（表2）からわかるように、実施例1、2の非水電解液一次電池は比較例の電池に比べ内部抵抗の上昇が低減されている。

【0038】以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解液1次電池は、二酸化マンガリチウム中にホウ素、あるいはアルミニウムを混合し、350～450℃で焼成し、正極活物質とすることによって、負極活物質上に生成するマンガリチウム化合物の形成を抑え、放電反応が十分に進行した電池を長期間保存した場合や、数μA程度の低率放電にて放電反応を長期間進行させた場合にも、内部抵抗の上昇が抑制され、良好な電池性能を得ることが出来る。

【0039】また、本実施例においては $B_2O_3$ または $AlF_3$ を添加物として加えているが、ホウ素またはアルミニウムの元素が含まれ、かつ電解液中に十分溶解できるような化合物であれば、これを添加した場合に本発明と同様

の効果が現われるため、その化合物の形態には特にこだわったものではない。

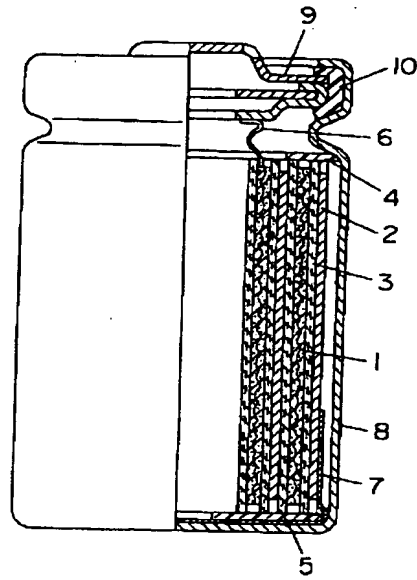
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 上部絶縁板
- 5 下部絶縁板
- 6 正極リード
- 7 負極リード
- 8 ケース
- 9 組立封口板
- 10 パッキング

【図1】



USPS EXPRESS MAIL  
EV 059 670 725 US  
MARCH 01 2002